

[7']

The use of a triblock film forming, non-elastomeric, ethylenic copolymer in a cosmetic composition used to reduce wrinkles by tensioning the skin**Publication number:** FR2860157**Publication date:** 2005-04-01**Inventor:** FARCET CELINE; VICIC MARCO; LION BERTRAND**Applicant:** OREAL (FR)**Classification:****- international:** **A61K8/90; A61Q19/08; A61K8/72; A61Q19/08;** (IPC1-7): A61K7/48; A61K7/021**- european:** A61K8/90; A61Q19/08**Application number:** FR20030011346 20030926**Priority number(s):** FR20030011346 20030926[Report a data error here](#)**Abstract of FR2860157**

The cosmetic use of a film-forming, non-elastomeric, non-hydrosoluble linear block ethylenic copolymer with a dynamic modulus of elasticity E' at 1 Hz and 22 deg. C above 200 MPa as a firming agent in a cosmetic composition. - An INDEPENDENT CLAIM is included for a method of cosmetic treatment of a wrinkled skin consisting of applying to the skin a composition comprising the polymer in a physiologically acceptable medium.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[7]

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 860 157

②① N° d'enregistrement national : **03 11346**

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/48, A 61 K 7/021

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 26.09.03.

③① Priorité :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : FARCET CELINE, VICIC MARCO et
LION BERTRAND.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.04.05 Bulletin 05/13.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤④ UTILISATION DE POLYMERES ETHYLENIQUES PARTICULIERS EN TANT QU'AGENT TENSEUR DANS UNE
COMPOSITION COSMETIQUE.

⑤⑦ La présente invention a trait à l'utilisation cosmétique
d'un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène non
élastomère et non hydrosoluble, en tant qu'agent tenseur
dans une composition cosmétique, notamment antirides, le-
dit polymère présentant un module dynamique de conserva-
tion E' à 1Hz et 22°C supérieur à 200 MPa.

La présente invention a également trait à un procédé de
traitement cosmétique d'une peau ridée comprenant une
étape consistant à appliquer sur ladite peau une composi-
tion comprenant, dans un milieu physiologiquement accep-
table, au moins un polymère tel que défini ci-dessus.

Pas de traduction

FR 2 860 157 - A1



UTILISATION DE POLYMERES ETHYLENIQUES PARTICULIERS EN
TANT QU'AGENT TENSEUR DANS UNE COMPOSITION COSMETIQUE

DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à l'utilisation de polymères éthyléniques particuliers en tant qu'agent tenseur dans une composition cosmétique, notamment dans une composition antirides.

10 La présente invention a également trait à un procédé de traitement d'une peau ridée consistant à appliquer sur ladite peau une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère tel que mentionné ci-dessus.

15 Le domaine général de l'invention est donc celui du vieillissement de la peau.

Au cours du vieillissement de la peau, il apparaît différents signes se traduisant notamment par une modification de la structure et des fonctions cutanées. L'un de ces principaux signes est l'apparition de ridules et de rides profondes dont l'importance et le nombre croissent avec l'âge. Le microrelief de la peau devient moins régulier et présente un caractère anisotrope.

25

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Il est courant de traiter ces signes de vieillissement par des compositions cosmétiques contenant des actifs susceptibles de lutter contre le vieillissement, tels que les α -hydroxyacides, les β -

30

hydroxyacides et les rétinoïdes. Ces actifs agissent notamment sur les rides en éliminant les cellules mortes de la peau et en accélérant le processus de renouvellement cellulaire. Cependant, ces actifs
5 présentent l'inconvénient de n'être efficaces pour le traitement des rides qu'après un certain temps d'application, à savoir un temps pouvant aller de quelques jours à plusieurs semaines.

Or, les besoins actuels tendent de plus en plus vers l'obtention de compositions permettant
10 d'obtenir un effet immédiat, conduisant rapidement à un lissage des rides et/ou ridules et à la disparition, même temporaire, des marques de fatigue. De telles compositions sont des compositions comprenant des
15 agents tenseurs. On précise que, par « agent tenseur », on entend des composés susceptibles d'avoir un effet tenseur, c'est-à-dire pouvant tendre la peau et y faire diminuer voire disparaître de façon immédiate les rides et les ridules et ainsi les marques de fatigue.

Ces agents tenseurs peuvent être notamment des polymères d'origine naturelle ou synthétique en dispersion aqueuse, capables de former un film provoquant la rétraction du *stratum corneum*, qui correspond à la couche cornée superficielle de
25 l'épiderme. L'utilisation cosmétique ou dermatologique de tels systèmes polymériques pour atténuer les effets du vieillissement de la peau est décrite dans la demande de brevet FR-A-2,758,083 [1].

Ces systèmes polymériques tenseurs
30 provoquent cependant parfois une impression d'inconfort chez certains utilisateurs, notamment ceux présentant

une peau fragile. Ces agents tenseurs forment en effet sur la peau un film relativement rigide et peu souple.

La demanderesse a constaté de façon
5 surprenante que l'utilisation de polymères éthyléniques particuliers dans une composition cosmétique permettait l'obtention d'une composition susceptible d'être appliquée sur la peau et donnant un effet tenseur immédiat des rides et/ou des ridules déjà formées. Le
10 fait d'utiliser de tels polymères donne un plus grand confort d'application.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

L'invention a donc pour objet l'utilisation cosmétique d'un polymère éthylénique séquencé linéaire
15 filmogène non élastomère et non hydrosoluble, en tant qu'agent tenseur dans une composition cosmétique, ledit polymère présentant un module dynamique de conservation E' à 1Hz et 22°C supérieur à 200 MPa.

Avant d'entrer plus en détail dans la
20 description, nous proposons les définitions suivantes.

Par polymère éthylénique, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, un polymère obtenu par polymérisation de monomères comprenant une insaturation éthylénique.

25 Par polymère séquencé, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, un polymère comprenant au moins deux séquences distinctes, de préférence, au moins trois séquences distinctes.

Le polymère selon l'invention est un
30 polymère à structure linéaire. Par opposition, un polymère à structure non linéaire est, par exemple, un

polymère à structure ramifiée, en étoile, greffée, ou autre.

Par polymère filmogène, on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

Par « polymère non élastomère », on entend un polymère qui, lorsqu'il est soumis à une contrainte visant à l'étirer (par exemple de 30% relativement à sa longueur initiale), ne revient pas à une longueur sensiblement identique à sa longueur initiale lorsque cesse la contrainte.

De manière plus spécifique, par « polymère non élastomère », on désigne un polymère ayant une recouvrance instantanée $R_i < 50\%$ et une recouvrance retardée $R_{2h} < 70\%$ après avoir subi un allongement de 30%. De préférence, R_i est $< 30\%$ et R_{2h} est $< 50\%$.

Plus précisément, le caractère non élastomérique du polymère est déterminé selon le protocole suivant :

On prépare un film de polymère par coulage d'une solution du polymère dans une matrice téflonnée puis on le sèche pendant 7 jours dans une ambiance contrôlée à $23 \pm 5^\circ\text{C}$ et $50 \pm 10\%$ d'humidité relative.

On obtient alors un film d'environ $100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur dans lequel sont découpées des éprouvettes rectangulaires (par exemple, à l'emporte-pièce) d'une largeur de 15 mm et d'une longueur de 80 mm.

On impose à ces échantillons sous forme d'éprouvettes une sollicitation de traction à l'aide

d'un appareil commercialisé sous la référence Zwick, dans les mêmes conditions de température et d'humidité que pour le séchage.

Les éprouvettes sont étirées à une vitesse de 50 mm/min et la distance entre les mors est de 50 mm, ce qui correspond à la longueur initiale (l_0) de l'éprouvette.

On détermine la recouvrance instantanée R_i de la manière suivante :

-on étire l'éprouvette de 30% (ϵ_{\max}), c'est-à-dire environ 0,3 fois sa longueur initiale (l_0) ;

-on relâche la contrainte en imposant une vitesse de retour égale à la vitesse de traction, soit 50 mm/min et on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage, après retour à contrainte nulle (ϵ_i).

La recouvrance instantanée R_i (en %) est déterminée par la formule suivante :

$$R_i = ((\epsilon_{\max} - \epsilon_i) / \epsilon_{\max}) * 100$$

Pour déterminer la recouvrance retardée, on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage (ϵ_{2h}), deux heures après retour à la contrainte nulle.

La recouvrance retardée R_{2h} (en %) est donnée par la formule ci-après :

$$R_{2h} = ((\epsilon_{\max} - \epsilon_{2h}) / \epsilon_{\max}) * 100$$

A titre indicatif, un polymère selon un mode de réalisation de l'invention présente une recouvrance instantanée R_i de 10% et une recouvrance retardée R_{2h} de 30%.

Par polymère non hydrosoluble, on entend que le polymère n'est pas soluble dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, sans modification de pH, à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids, à température ambiante (25°C).

Le polymère selon l'invention utilisé en tant qu'agent tenseur présente un module dynamique de conservation E' à 1Hz et 22°C supérieur à 200 MPa, et de préférence, inférieure à 4000 MPa. Avantageusement, le polymère selon l'invention présente un module dynamique de conservation E' à 1Hz et à 22°C allant de 300 à 800 MPa.

Le protocole de détermination du module dynamique de conservation E' est explicité dans la partie expérimentale de cette description.

L'utilisation de polymères tels que définis précédemment en tant qu'agents tenseurs est particulièrement avantageuse, car ils permettent de former un film tenseur efficace présentant une rigidité efficace tout en étant souple afin d'éviter un tiraillement gênant des matières kératiniques telles que la peau, lors de l'application d'une composition comprenant de tels agents.

La composition dans laquelle sont incorporés les polymères susmentionnés peut être une composition antirides.

De préférence, l'on utilise un ou plusieurs polymères tels que définis précédemment permettant, après avoir été déposé sur un substrat en élastomère, l'obtention d'un film donnant une rétraction de ce substrat élastomère d'au moins 15%, à $22 \pm 3^\circ\text{C}$ et $40 \pm 10\%$ d'humidité relative, pour une concentration de 20% en poids de matière sèche de polymère dans un solvant tel que l'isododécane.

Le protocole de détermination de l'effet tenseur (rétraction du substrat élastomère) est décrit ci-après dans la partie expérimentale.

Avantageusement, le polymère selon l'invention est un polymère, dit polymère séquencé, comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence incompatibles l'une avec l'autre et ayant des températures de transition vitreuse (T_g) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et ledit polymère ayant un indice de polydispersité I supérieur à 2.

Les T_g des première et deuxième séquences sont des T_g théoriques calculées selon la loi de Fox.

Par « au moins une séquence », on entend une ou plusieurs séquences.

Par « séquences incompatibles l'une avec l'autre », on entend que le mélange formé du polymère correspondant à la première séquence et du polymère correspondant à la deuxième séquence, n'est pas

miscible dans le solvant de polymérisation majoritaire en poids du polymère séquencé, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10^5 Pa), pour une teneur du mélange de polymères supérieure ou égale à 5% en poids, par rapport au poids total du mélange (polymères et solvant), étant entendu que :

- i) lesdits polymères sont présents dans le mélange en une teneur telle que le rapport pondéral respectif va de 10/90 à 90/10 et que
- ii) chacun des polymères correspondant à la première et deuxième séquences a une masse moléculaire moyenne (en poids ou en nombre) égale à celle du polymère séquencé $\pm 15\%$.

Dans le cas d'un mélange de solvants de polymérisation, dans l'hypothèse de deux ou plusieurs solvants présents en proportions massiques identiques, ledit mélange de polymères est non miscible dans au moins l'un d'entre eux.

Bien entendu, dans le cas d'une polymérisation réalisée dans un solvant unique, celui-ci constitue le solvant majoritaire.

Le segment intermédiaire, qui est une séquence comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence, permet de « compatibiliser » ces séquences.

De façon préférentielle, le polymère selon l'invention ne comprend pas d'atomes de silicium dans son squelette (à savoir la chaîne principale du polymère).

On précise que dans ce qui précède et ce qui suit les termes « première » et « deuxième » séquences ne conditionnent nullement l'ordre desdites séquences (ou blocs) dans la structure du polymère.

5 L'indice de polydispersité I du polymère est égal au rapport de la masse moyenne en poids M_w sur la masse moyenne en nombre M_n .

On détermine les masses molaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) par chromatographie
10 liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

La masse moyenne en poids (M_w) du polymère selon l'invention est de préférence inférieure ou égale
15 à 300 000, par exemple de 35 000 à 200 000, et mieux encore de 45 000 à 150 000.

La masse moyenne en nombre (M_n) du polymère est de préférence inférieure ou égale à 70 000, par
exemple de 10 000 à 60 000, et mieux encore de 12 000 à
20 50 000.

De préférence, l'indice de polydispersité du polymère selon l'invention est supérieur à 2, par
exemple allant de 2 à 9, de préférence supérieur ou
égal à 2,5, par exemple allant de 2,5 à 8, et mieux
25 supérieur ou égale à 2,8 et notamment allant de 2,8 à 6.

Chaque séquence ou bloc du polymère selon l'invention est issue d'un type de monomère ou de
30 plusieurs types de monomères différents.

Cela signifie que chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un copolymère ; ce copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné.

5 Avantageusement, le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère est un polymère statistique.

10 De préférence, la séquence intermédiaire est issue essentiellement de monomères constitutifs de la première séquence et de la deuxième séquence. Par "essentiellement", on entend au moins à 85% en poids, de préférence au moins à 90%, mieux au moins à 15 95% et encore mieux à 100%.

 Avantageusement, la séquence intermédiaire a une température de transition vitreuse Tg comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.

20

 Selon l'invention, les première et deuxième séquences ont des températures de transition vitreuse différentes.

25 Les températures de transition vitreuse indiquées des première et deuxième séquences peuvent être des Tg théoriques déterminées à partir des Tg théoriques des monomères constitutifs de chacune des séquences, que l'on peut trouver dans un manuel de 30 référence tel que le Polymer Handbook, 3rd ed, 1989,

John Wiley, selon la relation suivante, dite Loi de Fox :

$$1/T_g = \sum_i (w_i / T_{gi}) ,$$

5 \sum_i représentant le symbole somme en i , w_i étant la fraction massique du monomère i dans la séquence considérée et T_{gi} étant la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère i .

10 Sauf indication contraire, les T_g indiquées pour les première et deuxième séquences dans la présente demande sont des T_g théoriques.

15 L'écart entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences est généralement supérieur à 20°C, de préférence supérieur à 70°C, et mieux supérieur à 85°C.

20 La première séquence a avantageusement une T_g supérieure ou égale à 85°C, par exemple, une T_g allant de 90 à 150°C, de préférence supérieure à 100°C, allant par exemple de 100°C à 120°C.

25 De préférence, la proportion de la séquence de T_g supérieure ou égale à 85°C va de 50 à 90% en poids du polymère final et de préférence de 60 à 80% en poids du polymère final.

30 De préférence encore, cette première séquence est un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la T_g de l'homopolymère correspondant est supérieure ou égale à 85°C) mais elle peut être également un copolymère.

La deuxième séquence a avantageusement une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple, de -100°C à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure à 10°C, par exemple allant de -70°C à 10°C. De préférence, la proportion de la séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 50% en poids de polymère final et de préférence de 10 à 40% en poids de polymère final.

Selon une forme d'exécution préférée de l'invention, la première séquence a une Tg supérieure à 85°C et la deuxième séquence a une Tg inférieure à 20°C. En outre, la deuxième séquence a avantageusement une Tg supérieure à -70°C, de préférence supérieure à -40°C.

1) Séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 85°C (première séquence).

La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 85°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 85°C. Cette première séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est supérieure ou égale à 85°C).

Dans le cas où la première séquence est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisies de façon à ce que la Tg du copolymère résultant soit supérieure ou égale à 85°C. Le copolymère peut par exemple comprendre :

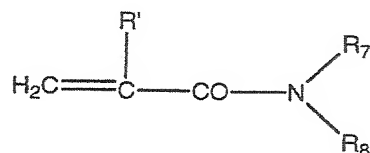
- des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg supérieures ou égales à 85°C, par exemple une Tg allant de 85 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 100°C, allant par exemple de 100°C à 120°C, et
- des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg inférieures à 85°C, choisis parmi les monomères ayant une Tg comprise entre 20° à 85°C et de préférence entre 40° et 85°C.

Les monomères dont les homopolymères ont une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 85°C sont de préférence, choisis parmi les monomères suivants :

- les méthacrylates de formule
$$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_1$$
dans laquelle R_1 représente un groupe méthyle ou tertibutyle ou R_1 représente un groupe cycloalkyle en C_6 à C_{12} tel que le méthacrylate d'isobornyle ;
- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}_2$

dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_6 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

- 5 - les (méth)acrylamides de formule :



dans laquelle R_7 et R_8 identiques représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou isopropyle; ou
 10 R_7 représente H et R_8 représente un groupement ramifié en C_3 à C_5 tels qu'un groupement isopropyl, sec-butyle, tertio-butyle, 1-méthylbutyle et R' désigne H ou méthyle ;

Comme exemples de monomères, on peut citer le
 15 N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide et le N,N-diméthylacrylamide,

-le styrène et ses dérivés, tels que le chlorostyrène ;

- et leurs mélanges.

20

Des monomères principaux particulièrement préférés sont le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges pour la séquence ayant
 25 une T_g supérieure ou égale à 85°C .

Lorsque la première séquence est un copolymère comportant des monomères qui sont tels que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des T_g inférieures à 85°C , choisis parmi les

monomères ayant une Tg comprise entre 20 et 85°C, lesdits monomères peuvent être choisis parmi le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de cyclodécyle, l'acrylate de néopentyle, l'isodécylacrylamide et leurs mélanges.

De préférence, la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 85°C (première séquence) est un copolymère issu en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères dont la nature et la concentration sont choisies de façon à ce que la Tg du copolymère résultant soit supérieure ou égale à 85°C.

b) Séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C (deuxième séquence).

La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C a par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -70° à 10°C.

La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C. Cette deuxième séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type

de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est inférieure ou égale à 20°C).

- Dans le cas où la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisis de façon à ce que la Tg du copolymère résultant soit inférieure ou égale à 20°C.
- Elle peut par exemple comprendre :
- un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100°C à 20 °C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de - 80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de -70°C à 10°C et
 - un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure à 20°C, tels que les monomères ayant une Tg supérieure ou égale à 85°C, par exemple une Tg allant de 85° à 150 °C, de préférence de 100° à 120°C, et /ou les monomères ayant une Tg comprise entre 20 et 85°C, tels que décrits plus haut.

De préférence, la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère.

Les monomères dont l'homopolymère a une Tg inférieure ou égale à 20°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, ou monomère principaux :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,

R₃ représentant un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, ledit
5 groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), ou R₃ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₂-O-POE (polyoxyéthylène avec répétition du motif
10 oxyéthylène de 5 à 30 fois), tel qu'un groupe méthoxy-POE, ou R₃ représente un groupement polyoxyéthylène comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène ;

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_4$,
15 R₄ représentant un groupe alkyle en C₆ à C₁₂ linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs
20 substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I, F) ;

- les esters de vinyle de formule $\text{R}_5 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2$
où R₅ représente un groupe alkyle en C₄ à C₁₂ linéaire
25 ou ramifié ;

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C₄ à C₁₂, tels que le butyle vinyle éther et le lauryle vinyle éther ;
- les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le
30 N-octylacrylamide ;

- et leurs mélanges.

Les monomères principaux particulièrement préférés pour la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C sont les acrylates d'alkyles dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertibutyle, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle et leurs mélanges.

10

La première séquence, qui a avantageusement une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 85°C et/ou la deuxième séquence, ayant avantageusement une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, peuvent comprendre, outre les monomères indiqués ci-dessus, un ou plusieurs autres monomères différents appelés monomères additionnels.

La nature et la quantité de ce ou ces monomères additionnels sont de préférence choisies de manière à ce que la séquence dans laquelle ils se trouvent ait la température de transition vitreuse désirée.

Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :

a) les monomères hydrophiles tels que :
-les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride

- maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,
- 5 -les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction hydroxyle comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle,
- 10 -les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le
- 15 diméthylaminopropylméthacrylamide et les sels de ceux-ci ;
- b) les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium tels que le méthacryloxypropyl triméthoxy silane, le
- 20 méthacryloxypropyl tris(triméthylsiloxysilane) et leurs mélanges.

Ce ou ces monomère(s) additionnel(s) représente(nt) généralement, lorsqu'ils sont présents, une quantité inférieure ou égale à 30% en poids, par

25 exemple de 1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 20% en poids et, de préférence encore, de 7 à 15% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquence.

Le polymère de l'invention peut être obtenu

30 par polymérisation radicalaire en solution selon la procédé de préparation suivant :

-une partie du solvant de polymérisation est introduite dans un réacteur adapté et chauffée jusqu'à atteindre la température adéquate pour la polymérisation (typiquement entre 60 et 120°C) ;

5 -une fois cette température atteinte, les monomères constitutifs de la première séquence sont introduits en présence d'une partie de l'initiateur de polymérisation ;

10 -au bout d'un temps T correspondant à un taux de conversion maximum de 90%, les monomères constitutifs de la deuxième séquence et l'autre partie de l'initiateur sont introduits ;

15 -on laisse réagir le mélange pendant un temps T' (allant de 3 à 6h) à l'issue duquel le mélange est ramené à température ambiante ;

 -on obtient le polymère en solution dans le solvant de polymérisation.

20 Par solvant de polymérisation, on entend, dans ce précède, un solvant ou un mélange de solvants. Le solvant de polymérisation peut être choisi notamment parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, les alcools tels que l'isopropanol, l'éthanol, les alcanes aliphatiques tels l'isododécane et leurs mélanges. De
25 préférence, le solvant de polymérisation est un mélange acétate de butyle et l'isopropanol ou l'isododécane.

30 Le temps T correspond à un taux de conversion de 90%, c'est-à-dire à un pourcentage en monomères constitutifs de la première séquence consommés de 90%.

La température de polymérisation va de préférence de 60 à 120°C et préférentiellement de 80 à 100°C.

L'initiateur de polymérisation peut être
5 choisi parmi les peroxydes organiques comprenant de 8 à 30 atomes de carbone. On peut citer, par exemple, le 2,5-bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane commercialisé sous la référence Trigonox®141 par la société Akzo Nobel.

10

Ainsi selon un mode particulièrement avantageux de l'invention, le polymère selon l'invention comprend une première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 85°C, telle que décrite plus
15 haut, et une deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite ci-dessus.

De préférence, la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C (deuxième séquence) est un copolymère issu en totalité ou en partie de un ou de
20 plusieurs monomères dont la nature et la concentration sont choisies de façon à ce que la Tg du copolymère résultant soit inférieure ou égale à 20°C.

De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 50%
25 en poids du polymère, de préférence de 7 à 45% et mieux encore de 10 à 40% en poids.

Des polymères particulièrement avantageux de l'invention présentant une première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 85°C et une deuxième
30 séquence inférieure ou égale à 20°C et présentant un module dynamique de conservation conforme à la

définition donnée ci-dessus sont ceux choisis dans le groupe suivant :

- 5 - un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2-hexyle ayant une Tg de -70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2-hexyle) ;
- 10 - un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2-hexyle ayant une Tg de -70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyl-2-hexyle) ;
- 15 - un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de -20°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle) ;
- 20 - un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 95°C, une deuxième séquence polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de -20°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique (méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle).
- 25
- 30

Selon l'invention, les polymères décrits ci-dessus sont utilisés dans une composition cosmétique.

Il est entendu que ladite composition cosmétique comprendra outre le ou les polymère(s) susmentionné(s), un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec les matières kératiniques, comme la peau, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

Ledit milieu physiologiquement acceptable est généralement cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire qu'il présente une odeur, une couleur et un toucher agréables, compatibles avec une utilisation cosmétique, et ne génère pas d'inconforts (picotements, tiraillements, rougeurs) susceptibles de détourner l'utilisateur.

Ledit milieu physiologiquement acceptable comprend généralement une phase aqueuse.

La composition cosmétique utilisée selon l'invention comprend généralement une phase grasse, dans laquelle le polymère décrit ci-dessus en tant qu'agent tenseur est soluble, c'est-à-dire qu'il forme une solution moléculaire, ou dispersible.

La phase grasse de cette composition peut être notamment constituée de corps gras liquides à température ambiante (25°C en général) et/ou de corps gras solides à température ambiante tels que les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Ces corps gras peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.

Comme corps gras liquides à température ambiante, appelés souvent huiles, utilisables selon l'invention, on peut citer : les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène ; les
5 huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acide heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de
10 sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique, l'huile de jojoba, de beurre de karité ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que l'isododécane, les huiles de
15 paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, un polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate
20 d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryl ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de
25 triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol ;
30 des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-

hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ; les huiles siliconées comme les polydiméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou
5 non, linéaires ou cycliques, liquides ou pâteux à température ambiante comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les
10 diphénylméthyl diméthyl-trisiloxanes, les diphényl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ; leurs mélanges.

Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 90%, et mieux de 0,1 à 85% en
15 poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que des agents épaississants, des charges, des pigments et colorants, des agents
20 séquestrants, des parfums, des agents alcalinisants ou acidifiants, des conservateurs, des filtres solaires, des tensioactifs, ou leurs mélanges.

Elle peut également contenir des actifs anti-âge à effet complémentaire aux polymères définis
25 précédemment, tels qu'au moins un composé choisi parmi les agents desquamants, les agents hydratants, les agents stimulant la prolifération et/ou la différenciation des kératinocytes, les agents stimulant la synthèse du collagène et/ou de l'élastine ou
30 prévenant leur dégradation, les agents dépigmentants, les agents anti-glycation, les agents stimulant la

synthèse de glycoaminoglycannes, les agents dermo-décontractants ou myorelaxants, les agents anti-oxydants et anti-radicalaires, et leurs mélanges.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à
5 choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas altérées par l'adjonction
10 envisagée.

La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment
15 émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau dans huile (E/H) ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, ou de lotion biphasé ou multiphasé.

20 L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des
25 constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

Un autre objet de la présente invention est
30 un procédé de traitement cosmétique d'une peau ridée, tel que le contour de l'œil, comprenant une étape

consistant à appliquer sur ladite peau une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un agent tenseur tel que défini précédemment.

5 L'application se fait selon les techniques habituelles, par exemple par application de crèmes, de gels, de sérums, de lotions, sur la peau destinée à être traitée. Dans le cadre de ce procédé, la composition peut être, par exemple, une composition de
10 soin, ou une composition de maquillage, en particulier de fond de teint.

La composition est de préférence appliquée sur le visage et/ou le cou, en particulier sur les zones ridées du visage, et notamment autour des yeux.

15

D'autres caractéristiques et avantages apparaîtront mieux à la lecture des exemples qui suivent donnés à titre illustratif et non limitatif.

20 EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Différentes polymères et formulations ont été préparés, incorporant des polymères tels que définis ci-dessus, et testés afin de mettre en évidence l'effet tenseur induit par l'utilisation de tels
25 polymères.

Avant de procéder à l'exposé détaillé des préparations de polymères et de formulations, nous allons exposer les protocoles de détermination de l'effet tenseur des polymères de l'invention et du
30 module dynamique de conservation E'.

*Protocole de détermination de l'effet
tenseur.

L'effet tenseur d'une composition est
5 évalué par la mesure de la rétraction d'un substrat en
élastomère.

Cet essai consiste à quantifier in vitro le
pouvoir tenseur d'une composition déposée sur un
substrat en élastomère ayant un module de l'ordre de 20
10 MPa et d'une épaisseur de 100 μ m.

Ladite composition contenant l'agent
tenseur à 20% en poids est déposée à l'aide d'une
micro-pipette sur une éprouvette rectangulaire (10*40
mm) d'élastomère, la quantité déposée étant de 30 μ L.

15 Après 3 heures de séchage à $22 \pm 3^\circ\text{C}$ et
 $40 \pm 10\%$ d'humidité relative, la tension exercée par ce
dépôt sur le substrat et par conséquent l'effet tenseur
est directement relié à la diminution de la largeur de
l'éprouvette (c'est-à-dire à la rétraction transversale
20 de ladite éprouvette) mesurée en son centre.

L'effet tenseur (ET) peut alors se
quantifier en pourcentage de rétraction de la façon
suivante :

25
$$'ET' = (L_0 - L_{3h} / L_0) * 100 \text{ (en \%)}$$

avec L_0 = largeur initiale 10 mm

L_{3h} = largeur après 3h de séchage

L'effet tenseur est d'autant plus important
30 que la valeur absolue du pourcentage de rétraction (ET)
est élevée.

*Protocole de détermination du module
dynamique de conservation E'.

5 La détermination du module dynamique (de conservation ?) E' s'effectue par DMTA (Dynamical and Mechanical Temperature Analysis ou Analyse dynamique et mécanique de la température).

10 Pour mesurer E', on effectue des essais de viscoélasticimétrie avec un appareil DMTA de TA Instruments (Modèle DMA2980) sur un échantillon de film de polymère d'environ $250 \pm 50 \mu\text{m}$ d'épaisseur, 5 mm de largeur et 10 mm de longueur, après séchage pendant 4 jours à 23°C et 50-55% d'humidité relative. On impose à
15 cet échantillon une sollicitation en traction. L'échantillon subit une faible force statique ($\approx 0,1\text{N}$) à laquelle se superpose un déplacement sinusoïdal de $\pm 8 \mu\text{m}$ à la fréquence de 1Hz. On travaille ainsi dans le domaine linéaire, sous de faibles niveaux de
20 déformation. Cette sollicitation de traction est effectuée sur l'échantillon à des températures variant de -150°C à +200°C, avec une variation de température de 3°C par minute.

25 On mesure alors à l'aide du DMA le module complexe $E^* = E' + iE''$ du polymère testé (E' désignant le module dynamique de conservation et E'' désignant le module dynamique de perte).

30 De la valeur du module complexe à 22°C, on en déduit le module dynamique de conservation E' à une fréquence de 1Hz.

*Protocole de détermination de l'indice de polydispersité.

L'indice de polydispersité I du polymère
5 est égal au rapport de la masse moyenne en poids M_w sur la masse moyenne en nombre M_n .

Les masses molaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) sont déterminées par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe
10 d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

EXEMPLE 1.

15 Cet exemple expose la préparation d'un polymère poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2-hexyle).

100 g d'isododécane sont introduits dans un
20 réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite à 90°C et en 1 heure 150 g d'acrylate d'isobornyle, 60 g de méthacrylate de
25 méthyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2,5-bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1h30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent,
30 toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate

d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2,5-bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

5 On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

Le polymère obtenu est un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2-hexyle ayant une Tg de -70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2-hexyle).

15 Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 89100 g/mol et une masse moyenne en nombre de 21 300, soit un indice de polydispersité I de 4,19.

EXEMPLE 2.

20

Cet exemple expose la préparation d'un polymère poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyl-2-hexyle).

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite à 90°C et en 1 heure 105 g d'acrylate d'isobornyle, 105 g de méthacrylate d'isobornyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2,5-

30

bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane
(Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1h30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent,
5 toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate
d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2,5-
bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C,
puis l'ensemble est refroidi.

10 On obtient une solution à 50% de matière
active en polymère dans l'isododécane.

Le polymère obtenu est un polymère
comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate
d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de
15 110°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2-
hexyle ayant une Tg de -70°C et une séquence
intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate
d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate
d'éthyl-2-hexyle).

20 Ce polymère présente une masse moyenne en
poids de 103 900 g/mol et une masse moyenne en nombre
de 21 300, soit un indice de polydispersité I de 4,89.

EXEMPLE 3.

25

Cet exemple expose la préparation d'un
polymère poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate
d'isobornyle/acrylate d'isobutyle).

30

100 g d'isododécane sont introduits dans un
réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de

façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite à 90°C et en 1 heure 105 g d'acrylate d'isobornyle, 105 g de méthacrylate d'isobornyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2,5-bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1h30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate d'isobutyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2,5-bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

Le polymère obtenu est un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de -20°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle).

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 151 000 g/mol et une masse moyenne en nombre de 41 200, soit un indice de polydispersité I de 3,66.

EXEMPLE 4.

30

Cet exemple expose la préparation d'un polymère poly(méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle).

5 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

 On ajoute ensuite à 90°C et en 1 heure, 120
10 g de méthacrylate d'isobornyle, 90 g de méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2,5-bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

 Le mélange est maintenu 1h30 à 90°C.

15 On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate d'isobutyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2,5-bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane.

 Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C,
20 puis l'ensemble est refroidi.

 On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

 Le polymère obtenu est un polymère comprenant une première séquence ou bloc
25 poly(méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 95°C, une deuxième séquence polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de -20°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique (méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate
30 d'isobutyle/acrylate d'isobutyle).

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 100 700 g/mol et une masse moyenne en nombre de 20 800, soit un indice de polydispersité I de 4,85.

5 EXEMPLE 5 (COMPARATIF).

Cet exemple comparatif expose la préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2-hexyle).

10

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

15

On ajoute ensuite à 90°C et en 1 heure, 120 g d'acrylate d'isobornyle, 90 g de méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2,5-bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

20

Le mélange est maintenu 1h30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate d'éthyl-2-hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2,5-bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane.

25

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

Le polymère obtenu est un polymère
30 comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de

80°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyle-2-hexyle ayant une Tg de -70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-
5 2-hexyle).

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 77000 g/mol et une masse moyenne en nombre de 19000, soit un indice de polydispersité I de 4,05.

10 EXEMPLE 6 : Mise en évidence de l'effet tenseur.

L'effet tenseur ainsi que le module dynamique de conservation E' ont été mesurés pour chacun des polymères des exemples 1 à 5, lesdits
15 polymères étant en solution dans l'isododécane à une teneur de 20% en poids.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 1 ci-dessous pour l'effet tenseur et dans le tableau 2 ci-dessous pour le module dynamique de
20 conservation E'.

L'on rappelle que l'effet tenseur est évalué par le pourcentage de rétraction d'un substrat en élastomère.

25 L'on rappelle également que le module dynamique E' de conservation est mesuré à 1Hz et à 22°C.

30

TABLEAU 1

EXEMPLES	Effet tenseur ET (%)
Exemple 1	47±3
Exemple 2	29±5
Exemple 3	40±5
Exemple 4	22±6
Exemple 5 (comparatif)	0

TABLEAU 2

EXEMPLES	E' (MPa)
Exemple 1	340±21
Exemple 2	320±16
Exemple 3	610±150
Exemple 4	366±51
Exemple 5 (comparatif)	5

5

Il ressort de ce qui précède que les polymères utilisés selon l'invention, dont la première séquence présente une Tg supérieure ou égale à 85°C et la deuxième séquence une Tg inférieure ou égale à 20°C et de préférence supérieure à -70°C, présentent un effet tenseur intéressant permettant d'envisager leur utilisation pour estomper les signes cutanés du vieillissement.

10

REVENDECATIONS

1. Utilisation cosmétique d'un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène non élastomère et non hydrosoluble, en tant qu'agent tenseur dans une
5 composition cosmétique, ledit polymère présentant un module dynamique de conservation E' à 1Hz et 22°C supérieur à 200 MPa.
2. Utilisation selon la revendication 1,
10 dans laquelle la composition cosmétique est une composition antirides.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle ledit polymère présente un effet
15 tenseur tel qu'il conduit à un film donnant une rétraction sur substrat élastomère d'au moins 15%, à $22 \pm 3^\circ\text{C}$ et $40 \pm 10\%$ d'humidité relative, pour une concentration de 20% en poids de matière sèche de polymère dans un solvant.
- 20 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence
25 incompatibles l'une avec l'autre et de températures de transition vitreuse (T_g) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un
30 monomère constitutif de la deuxième séquence, ledit

polymère ayant un indice de polydispersité I supérieur à 2.

5 5. Utilisation selon la revendication 4, dans laquelle le polymère a un indice de polydispersité supérieur ou égal à 2,5, de préférence supérieur ou égal à 2,8.

10 6. Utilisation selon la revendication 4 ou 5, dans laquelle le polymère a un indice de polydispersité compris allant de 2,8 à 6.

15 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère présente une masse moyenne en poids (M_w) inférieure ou égale à 300 000.

20 8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère présente une masse moyenne en poids (M_w) qui va de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.

25 9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère présente une masse moyenne en nombre (M_n) inférieure ou égale à 70000.

30 10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère présente une masse moyenne en nombre (M_n) allant de 10 000 à 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.

11. Utilisation selon la revendication 4,
dans laquelle l'écart de température entre les
températures de transition vitreuse (Tg) des première
5 et deuxième séquences est supérieur à 20°C, de
préférence supérieur à 70°C et mieux supérieur à 85°C.

12. Utilisation selon la revendication 4,
dans laquelle la première séquence a une Tg supérieure
10 ou égale à 85°C.

13. Utilisation selon la revendication 4,
dans laquelle la deuxième séquence a une Tg inférieure
ou égale à 20°C.

14. Utilisation selon la revendication 4,
dans laquelle la première séquence présente une Tg
supérieure ou égale à 85°C et la deuxième séquence
présente une Tg inférieure ou égale à 20°C.

15. Utilisation selon l'une quelconque des
revendications 12 à 14, dans la deuxième séquence a une
Tg supérieure à -70°C, de préférence supérieure à -
40°C.

16. Utilisation selon l'une quelconque des
revendications 12, 14 et 15, dans laquelle la
proportion de la séquence ayant une température de
transition vitreuse supérieure ou égale à 85°C est de
30 60 à 80 % en poids du polymère.

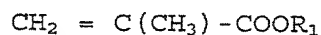
17. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 13, 14 et 15, dans laquelle la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C est de 10 à 40 % en poids du polymère.

18. Utilisation selon la revendication 12, 14 ou 16, dans laquelle la première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 85°C, lorsqu'elle est un homopolymère, est issue de monomères, qui sont tels que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 85°C.

19. Utilisation selon la revendication 12, 14 ou 16, dans laquelle la première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 85°C, lorsqu'elle est un copolymère, est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisies de façon à ce que la Tg du copolymère résultant soit supérieure ou égale à 85°C.

20. Utilisation selon la revendication 18, dans laquelle les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 85°C sont choisis parmi les monomères suivants :

-les méthacrylates de formule

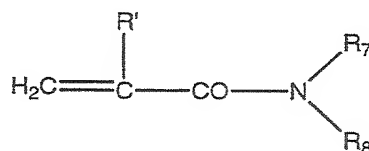


dans laquelle R₁ représente un groupe méthyle ou tertibutyle ou R₁ représente un groupe cycloalkyle en C₆ à C₁₂,

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_2$ dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

5

- les (méth)acrylamides de formule :



10 où R_7 et R_8 identiques représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou isopropyle; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupe ramifié en C_3 à C_5 et R' désigne H ou méthyle ;

-le styrène et ses dérivés, tels que le chlorostyrène ;

15 - et leurs mélanges.

21. Utilisation selon la revendication 20, dans laquelle les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou
20 égales à 85°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'isobornyle, le méthacrylate de tertibutyle et leurs mélanges.

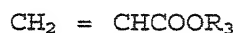
22. Utilisation selon la revendication 13,
25 14 ou 17, dans laquelle la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C , lorsqu'elle est un homopolymère, est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces

monomères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C.

23. Utilisation selon la revendication 13,
5 14 ou 17, dans laquelle la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, lorsqu'elle est un copolymère, est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisis de façon à ce que la Tg du
10 copolymère résultant soit inférieure ou égale à 20°C.

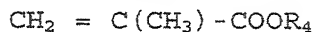
24. Utilisation selon la revendication 22, dans laquelle les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou
15 égales à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les acrylates de formule



R₃ représentant un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, linéaire ou
20 ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis
25 parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), ou R₃ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₂-O-POE (polyoxyéthylène avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois), tel qu'un groupe méthoxy-POE, ou R₃ représente un groupement polyoxyéthyléné
30 comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène ;

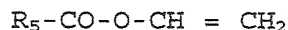
- les méthacrylates de formule



R₄ représentant un groupe alkyle en C₆ à C₁₂ linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement
5 intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I, F);

10

- les esters de vinyle de formule



où R₅ représente un groupe alkyle en C₄ à C₁₂ linéaire ou ramifié ;

15

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C₄ à C₁₂ ;

- les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

20

- et leurs mélanges.

25. Utilisation selon la revendication 24, dans laquelle les monomères dont les homopolymères ont
25 des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertibutyle.

30

26. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 12 à 25, dans laquelle la première

séquence et/ou la deuxième séquence comprend au moins un monomère additionnel.

27. Utilisation selon la revendication 26,
5 dans laquelle le monomère additionnel est choisi parmi les monomères hydrophiles, les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium et leurs mélanges.

10 28. Utilisation selon la revendication 26 ou 27, dans laquelle le monomère additionnel est choisi parmi :

-les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou
15 sulfonique ;

-les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction hydroxyle ;

-les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire.

20 29. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 12 à 25, dans laquelle le polymère comprenant un première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 85°C et une deuxième séquence ayant une Tg
25 inférieure ou égale à 20°C est choisi dans le groupe suivant :

- un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C, une deuxième séquence
30 polyacrylate d'éthyl-2-hexyle ayant une Tg de -70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère

- statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2-hexyle) ;
- un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2-hexyle ayant une Tg de -70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyl-2-hexyle) ;
- 10 - un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de -20°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique
- 15 (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle) ;
- un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 95°C, une deuxième
- 20 séquence polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de -20°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique (méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle).
- 25 30. Procédé de traitement cosmétique d'une peau ridée comprenant une étape consistant à appliquer sur ladite peau une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère tel que défini selon l'une quelconque des
- 30 revendications 1 à 29.